

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242959

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/36  
H01M 4/58  
H01M 10/40  
// H01M 4/02

(21)Application number : 10-369307

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : MAEDA TAKESHI  
INOMATA HIDEYUKI  
NAKANISHI NAOYA  
YONEZU IKURO  
NISHIO KOJI

(30)Priority

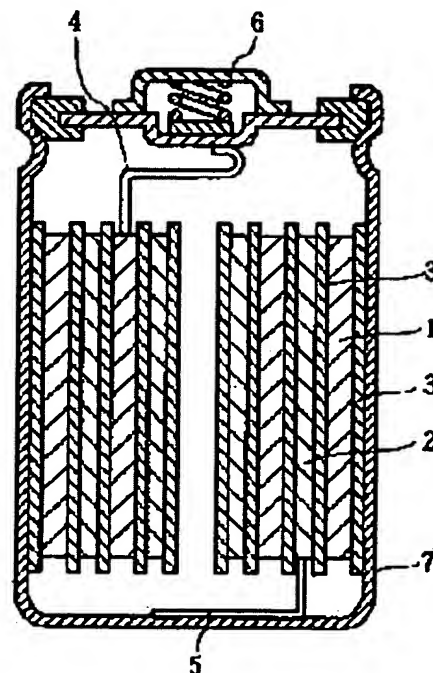
Priority number : 09368674 Priority date : 26.12.1997 Priority country : JP

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain battery temperature from rising during its charge/discharge and thereby remarkably improve cycle characteristics by restraining heat generation due to an entropy change among the causes of heating at the time of charging/discharging.

SOLUTION: This lithium secondary battery has a structure in which positive electrodes 1 including a positive-electrode active material made of a material enabling lithium to be inserted thereinto and removed therefrom, and negative electrodes 2 including a negative-electrode active material made of a material enabling lithium to be inserted thereinto and removed therefrom, are disposed with separators 3 interposed therebetween. A material made up by mixing at least one kind of materials different in the sign of a total sum of entropy of generated heat from a discharged state to a charged state, is used as the positive-electrode active material.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242959

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/36

H 0 1 M 4/36

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

// H 0 1 M 4/02

4/02

C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-369307

(71) 出願人 000001889

(22) 出願日 平成10年(1998)12月25日

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(31) 優先権主張番号 特願平9-368674

(72) 発明者 前田 文志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

(32) 優先日 平9(1997)12月26日

洋電機株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 猪俣 秀行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 中西 直哉

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大前 要

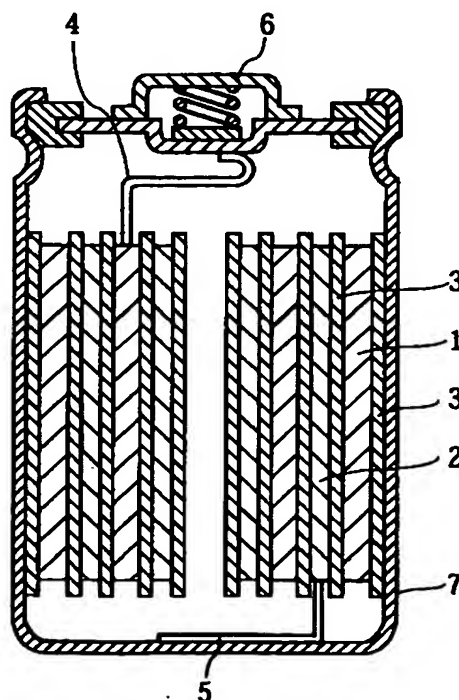
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電時の発熱原因のうちエントロピー変化による発熱を抑えることによって、充放電中に電池温度が上昇するのを抑制し、この結果サイクル特性を飛躍的に向上させることができるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る正極活物質を含む正極1と、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る負極活物質を含む負極2とが、セパレータ3を介して配置される構造のリチウム二次電池において、上記正極活物質として、放電状態から充電状態に至るまでのエントロピー発熱総和の符号が異なる材料を少なくとも各1種以上混合したものを用いることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る正極活物質を含む正極と、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る負極活物質を含む負極とが、セパレータを介して配置される構造のリチウム二次電池において、上記正極活物質として、放電状態から充電状態に至るまでのエントロピー発熱総和の符号が異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものをを用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る正極活物質を含む正極と、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る負極活物質を含む負極とが、セパレータを介して配置される構造のリチウム二次電池において、上記正極活物質として、電位 3.0 V (25℃におけるリチウム金属を基準とする) における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものをを用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】 上記正極活物質として、電位 3.0 V (25℃におけるリチウム金属を基準とする) における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものに代えて、電位 3.0 V 以上 4.2 V 未満 (25℃におけるリチウム金属を基準とする) における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものをを用いる、請求項 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 上記正極活物質として、電位 3.0 V 以上 4.2 V 未満 (25℃におけるリチウム金属を基準とする) における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものに代えて、電位 3.0 V 以上 4.2 V 以下 (25℃におけるリチウム金属を基準とする) における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものをを用いる、請求項 3 記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を、1/9～9/1 の重量比の範囲で混合する、請求項 1、2、3 又は 4 記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料のうち、符号が負である材料として  $\text{LiCoO}_2$  及び／又は  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  を用い、符号が正である材料として  $\text{LiNiO}_2$  及び／又は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いる、請求項 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料のうち、符号が負である材料として  $\text{LiCoO}_2$  を用い、符号が正である材料として  $\text{LiNiO}_2$  及び／又は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いる、請求項 3 又は 4 記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 電池容量が 3 Ah 以上である、請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 電池形状が円筒形である、請求項 8 記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る正極活物質を含む正極と、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る負極活物質を含む負極とが、セパレータを介して配置される構造のリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度かつ高出力密度を達成することのできる二次電池として、リチウム二次電池が期待されている。そして、このリチウム二次電池の正極活物質としては  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$  等が一般的に用いられている。

【0003】ところで、上記リチウム二次電池は種々サイズのもので作製されているが、大型のリチウム二次電池では、充放電中に電池温度が上昇して、サイクル特性が低下するという課題を有していた。これは、小型のリチウム二次電池では、発電要素の単位体積当たりの電池表面積をある程度確保できるため、放熱性が極端に低下することがない一方、大型のリチウム二次電池では、発電要素の単位体積当たりの電池表面積が極端に小さくなるため、放熱性が著しく低下するということに起因するものである。ここで、本発明者らが調査したところ、充放電時の発熱原因としては、電池の内部抵抗による発熱と、エントロピー変化による発熱とがあることを確認した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の課題を考慮してなされたものであって、充放電時の発熱原因のうちエントロピー変化による発熱を抑えることによって、充放電中に電池温度が上昇するのを抑制し、この結果サイクル特性を飛躍的に向上させることができるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明のリチウム二次電池は、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る正極活物質を含む正極と、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る負極活物質を含む負極とが、セパレータを介して配置される構造のリチウム二次電池において、上記正極活物質として、放電状態から充電状態に至るまでのエントロピー発熱総和の符号が異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものをを用いることを特徴とする。上記構成であれば、充放電中のエントロピー発熱による温度上昇を抑制することができるので、電池のサイクル特性を飛躍的に向上させることができる。具体的には、以下の通りである。

【0006】即ち、上記構成の電池では、充電時には、放電状態から充電状態に至るまでのエントロピー発熱総

和の符号（以下、単に、エントロピー発熱総和と略す）が正の材料では発熱反応となるが、エントロピー発熱総和の符号が負の材料では吸熱反応となる。したがって、充電時には、エントロピー発熱総和が正の材料のみを用いた電池に比べて、エントロピー発熱量が低減する。一方、放電時には、エントロピー発熱総和の符号が負の材料では発熱反応となるが、エントロピー発熱総和の符号が正の材料では吸熱反応となる。したがって、放電時には、エントロピー発熱総和が負の材料のみを用いた電池に比べて、エントロピー発熱量が低減する。即ち、エントロピー発熱総和が正或いは負の材料のみを用いた電池では、充電時或いは放電時のいずれか一方で電池温度が上昇し、電池が著しく劣化するため、サイクル特性が低下する。これに対して、上記構成の電池は、充電時及び放電時共に電池温度が上昇するのを抑制できるので、電池が著しく劣化せず、サイクル特性が向上する。

【0007】また、本発明のリチウム二次電池は、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る正極活物質を含む正極と、リチウムを挿入、離脱可能な材料から成る負極活物質を含む負極とが、セパレータを介して配置される構造のリチウム二次電池において、上記正極活物質として、電位 3.0 V（25℃におけるリチウム金属を基準とする）における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものを用いることを特徴とする。上記の如く、放電電位（3.0 V）で充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合していれば、上記の場合と同様の理由で、充放電時にエントロピー発熱量が低減し、サイクル特性が向上する。

【0008】また、請求項 3 記載の発明は、請求項 2 記載の発明において、上記正極活物質として、電位 3.0 V（25℃におけるリチウム金属を基準とする）における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものに代えて、電位 3.0 V 以上 4.2 V 未満（25℃におけるリチウム金属を基準とする）における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものを用いることを特徴とする。上記の如く、放電電位と充電電位との中間電位（3.0 V 以上 4.2 V 未満の電位）で充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合していれば、上記の場合と同様の理由で、充放電時にエントロピー発熱量が低減し、サイクル特性が向上する。

【0009】また、請求項 4 記載の発明は、請求項 3 記載の発明において、上記正極活物質として、電位 3.0 V 以上 4.2 V 未満（25℃におけるリチウム金属を基準とする）における充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものに代えて、電位 3.0 V 以上 4.2 V 以下（25℃におけるリチウム金属を基準とする）における充電時のエントロ

ー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合したものを用いることを特徴とする。上記の如く、全ての電位（電位 3.0 V 以上 4.2 V 以下）で充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を少なくとも各 1 種以上混合していれば、上記の場合と同様の理由で、充放電時にエントロピー発熱量が低減し、サイクル特性が向上する。また、このような構成（即ち、3.0 V 以上 4.2 V 以下の電位で、常にエントロピー発熱の符号の異なる材料を用いた電池）では、上記請求項 1 のエントロピー発熱の総和も符号が異なるようになるものと考えられる。

【0010】また、請求項 5 記載の発明は、請求項 1、2、3 又は 4 記載の発明において、充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を、1/9～9/1 の重量比の範囲で混合することを特徴とする。エントロピー発熱の符号が負の材料が多すぎると、放電時にエントロピー発熱量が増大する一方、エントロピー発熱の符号が正の材料が多すぎると、充電時にエントロピー発熱量が増大する。したがって、上記の如く充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を、1/9～9/1 の重量比の範囲で混合するのが望ましい。

【0011】また、請求項 6 記載の発明は、請求項 2 記載の発明において、充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料のうち、符号が負である材料として、 $\text{LiCoO}_2$  及び／又は  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  を用い、符号が正である材料として  $\text{LiNiO}_2$  及び／又は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いることを特徴とする。

【0012】また、請求項 7 記載の発明は、請求項 3 又は 4 記載の発明において、充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料のうち、符号が負である材料として  $\text{LiCoO}_2$  を用い、符号が正である材料として  $\text{LiNiO}_2$  及び／又は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いることを特徴とする。

【0013】また、請求項 8 記載の発明は、請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の発明において、電池容量が 3 Ah 以上であることを特徴とする。このように、電池容量が 3 Ah 以上の大きな電池では、発電要素の単位体積当たりの電池表面積が極端に小さくなって、放熱性が著しく低下するため、本発明が特に有用である。また、請求項 9 記載の発明は、請求項 8 記載の発明において、電池形状が円筒形であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図 1 に基づいて、以下に説明する。

【正極の作製】まず、正極活物質として使用可能である正極材料についてエントロピー発熱を測定し、充電時のエントロピー発熱総和の符号から 2 つに分けた。エントロピー発熱の測定は、25℃下リチウム金属基準（ $\text{Li}/\text{Li}'$ ）で電位が 3.0 V、3.7 V、4.2 V に調整した正極材料を 0℃まで冷却し、0℃での電位が 2.5

℃時での電位より低い場合には、充電時のエントロピー発熱の符号は正とし、0℃での電位が25℃時での電位より高い場合には、充電時のエントロピー発熱の符号は負であるとした。そして、充電時のエントロピー発熱の符号が正であるものとして $\text{LiNiO}_2$  又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を選択し、充電時にエントロピー発熱の符号が負であるものとして $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  (電位は3.0Vに限る) 又は $\text{LiCoO}_2$  を選択し、これらを重量比1:1で混合した。尚、これらのリチウム金属酸化物は、リチウムの水酸化物と、ニッケル、マンガン、コバルトの各水酸化物とを混合し、空气中800℃で24時間焼成することにより得た。

【0015】次に、これらの混合された正極活物質と導電剤としての人造黒鉛を重量比90:5の割合で混合し正極合剤を作製した後、結着剤であるポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解させNMP溶液を調製した。この後、上記正極合剤と上記ポリフッ化ビニリデンの重量比が95:5になるように正極合剤とNMP溶液を混練してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布した後、150℃で2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0016】〔負極の作製〕先ず、炭素塊( $d_{002}$  値=3.356Å;  $L_c$  値>1000Å)に空気流を噴射、粉碎(ジェット粉碎)してふるいにかけ、平均粒子径10μmの黒鉛粉末を得た。これと並行して、結着剤であるポリフッ化ビニリデンをNMPに溶解させNMP溶液を調製した。次に、上記黒鉛粉末と上記ポリフッ化ビニリデンとの重量比が85:15の割合となるように両者を混練してスラリーを調製し、このスラリーを負極集電体としての銅箔の両面にドクターブレード法により塗布した後、150℃で2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0017】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネート(DEC)とを体積比1:1で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を1M(モル/リットル)の割合で溶かして非水電解液を調製した。

【0018】〔電池の組立〕以上の正負両極及び非水電解液を用いて円筒型の本発明電池を作製した。なお、セパレータとしてはイオン透過性のポリエチレン製の微多孔膜を用い、これに先の非水電解液を含浸させた。図1は作製した電池を模式的に示す断面図であり、図示の電池は、正極1及び負極2、これら両極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、非水電解液が含浸されたセパレータ3を介して渦巻上に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は

正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部に取り出し得るようになっている。

【0019】ここで、上記負極材料としては、上記黒鉛粉末に限定するものではなく、その他コークスなどの炭素材料、リチウム金属、リチウム合金、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  等の金属酸化物、ポリアセチレン等の導電性高分子等を用いてもよい。但し、黒鉛材料等の炭素材料を負極に用いた場合には、特に優れた効果が発揮される。また、炭素材料として用いられる黒鉛、コークスとしては、粉碎したものをそのまま用いてもよく、加熱処理(500~3700℃)、酸処理、アルカリ処理、膨張化処理等の前処理を施したものを使用してもよい。加えて、電池性能を十分に発揮させるには、黒鉛の $d_{002}$  値は3.35Å以上3.37Å以下であることが好ましく、 $L_c$  値は400Å以上であることが好ましい。

【0020】また、電解質、セパレータなどの電池を構成する他の部材についても、上記のものに限定されるものではなく、従来非水系電池として実用され、或いは提案されている種々の材料を特に制限なく使用することが可能である。例えば、電解質としては上記 $\text{LiPF}_6$  の他に、リチウムイオン等の金属イオンを含む $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  などが例示される。また、電解液の有機溶媒としては上記エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒の他、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、スルホラン等を単独で、あるいは混合して用いることができる。尚、電解液はこれら溶媒に前記電解質を0.7~1.5M(モル/リットル)程度の割合で溶かした溶液が例示される。

【0021】加えて、本発明は円筒形のリチウム二次電池に限定するものではなく、扁平形、角形等他の種々の形状のリチウム二次電池にも適用し得ることは勿論である。

【0022】

【実施例】〔予備実験〕正極材料である $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、及び $\text{LiNiO}_2$  を用い、各正極材料を25℃下リチウム金属基準の電位が3.0V、3.7V、及び4.2Vとなるように調整した場合、充電時にエントロピー発熱の符号が正となるか負となるかについて調べたので、その結果を下記表1に示す。

【0023】

【表1】

10

20

30

40

電位 ( $\text{Li/Li}^+$ )	3.0V	3.7V	4.2V
充電時のエントロピー発熱の符号が負 (放電時に発熱)	$\text{LiCoO}_2$ $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiCoO}_2$
充電時のエントロピー発熱の符号が正 (放電時に吸熱)	$\text{LiNiO}_2$ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiNiO}_2$ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{LiNiO}_2$ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$

【0024】上記表1から明らかなように、基本的には、25℃下リチウム金属基準の電位が3.0V～4.2Vの範囲で、各正極材料におけるエントロピー発熱の符号の正負の変化は認められない。但し、一部の材料（上記表1では $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ）では、電位によってエントロピー発熱の符号の正負の変化が認められる。このような結果に基づいて、下記の電池を作製して、各種の実験を行った。

【0025】〔実施例1〕正極材料選択の際、充電時に電位3.0V、3.7V、4.2Vでのエントロピー発熱の符号が正であるものとして $\text{LiNiO}_2$ を用い、充電時に電位3.0V、3.7V、4.2Vでのエントロピー発熱の符号が負であるものとして $\text{LiCoO}_2$ を用いる他は、上記発明の実施の形態と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

【0026】〔実施例2〕正極材料選択の際、充電時に電位3.0Vでのエントロピー発熱の符号が負であるものとして $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A2と称する。

【0027】〔実施例3〕正極材料選択の際、充電時に電位3.0V、3.7V、4.2Vでのエントロピー発熱の符号が正であるものとして $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いる他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A3と称す \*

10\*る。

【0028】〔実施例4〕正極材料選択の際、充電時に電位3.0Vでのエントロピー発熱の符号が正であるものとして $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用い、充電時に電位3.0Vでのエントロピー発熱の符号が負であるものとして $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を用いる他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A4と称する。

【0029】〔比較例1〕正極材料選択の際、充電時にエントロピー発熱の符号が電位3.0Vで負であるものを用いず、充電時のエントロピー発熱の符号が電位3.0Vで共に正である $\text{LiNiO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とを用いる他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X1と称する。

【0030】〔比較例2〕正極材料選択の際、充電時にエントロピー発熱の符号が電位3.0Vで正であるものを用いず、充電時のエントロピー発熱の符号が電位3.0Vで共に負である $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ とを用いる他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X2と称する。尚、理解の容易のために、本発明電池A1～A4及び比較電池X1、X2の正極材料と電位とを下記表2に示す。

【0031】

〔表2〕

電池の種類	正極の種類		電位 ( $\text{Li/Li}^+$ )
	充電時のエントロピー発熱の符号が正	充電時のエントロピー発熱の符号が負	
本発明電池A1	$\text{LiNiO}_2$	$\text{LiCoO}_2$	3.0V、3.7V、4.2V
本発明電池A2	$\text{LiNiO}_2$	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	3.0V
本発明電池A3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiCoO}_2$	3.0V、3.7V、4.2V
本発明電池A4	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	3.0V
比較電池X1	$\text{LiNiO}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$	無し	3.0V
比較電池X2	無し	$\text{LiCoO}_2 + \text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	3.0V

【0032】〔実験1〕上記本発明電池A1～A4及び 50 比較電池X1、X2を室温にて充放電し、各電池の20

0サイクル後におけるサイクル劣化率（サイクル特性）を調べたので、その結果を下記表3に示す。尚、充放電は定電流法を用い、充電電流1.2Aで充電終止電圧4.1Vまで充電した後、放電電流1.2Aで放電終止電圧2.7Vまで放電するという条件である。また、2\*

\*00サイクル後におけるサイクル劣化率の算出は、初期容量と200サイクル後の放電容量とを測定し、これら下記数1に代入することにより算出した。

【0033】

【数1】

$$\text{サイクル劣化率} (\%/\text{サイクル}) = \frac{\text{初期容量} - \text{200サイクル後の放電容量}}{\text{初期容量}} \div \text{サイクル数} \times 100 \cdots \text{数1}$$

【0034】

※10※【表3】

電池の種類	初期容量 (Ah)	200サイクル後の容量 (Ah)	サイクル劣化率 (%/サイクル)
本発明電池A1	3.0	2.7	0.050
本発明電池A2	3.0	2.7	0.050
本発明電池A3	2.6	2.5	0.019
本発明電池A4	2.6	2.5	0.019
比較電池X1	2.6	2.3	0.058
比較電池X2	3.0	2.4	0.100

【0035】上記表3から明らかなように、本発明電池A1～A4は比較電池X1、X2に比べて、サイクル劣化率が格段に小さくなっていることが認められる。したがって、サイクル特性の向上を図るには、正極材料選択の際、充電時にエントロピー発熱の符号が負であるものと正であるものとを共に用いるのが良いことを理解できる。

【0036】〔実験2〕正極活物質として、電位3.0Vにおける充電時のエントロピー発熱の符号の異なる材料を用いて種々の電池を作製し、これを評価した。具体★30

★的には、符号が正の材料としての $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と、符号が負の材料としての $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ との混合比率を変化（重量比で0:10～10:0まで）させる他は、上記実施例4と同様の電池を作製し、これら電池の200サイクル後におけるサイクル劣化率（サイクル特性）を調べたので、その結果を下記表4及び図2に示す。尚、充放電条件及びサイクル劣化率の算出は、上記実験1と同様に行った。

【0037】

【表4】

混合比率 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	初期容量 (Ah)	200サイクル後の容量 (Ah)	サイクル劣化率 (%/サイクル)
0/10	2.2	1.9	0.068
1/9	2.3	2.2	0.043
2/8	2.4	2.3	0.021
3/7	2.5	2.4	0.020
4/6	2.6	2.5	0.019
5/5	2.6	2.5	0.019
6/4	2.6	2.5	0.019
7/3	2.7	2.5	0.037
8/2	2.8	2.5	0.054
9/1	2.8	2.5	0.054
10/0	3.0	2.4	0.100

【0038】上記表4及び図2から明らかなように、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ との混合比率が重量比で1:9～9:1の範囲であれば、サイクル劣

化率が低く良好なサイクル特性を得られることを確認した。

【0039】

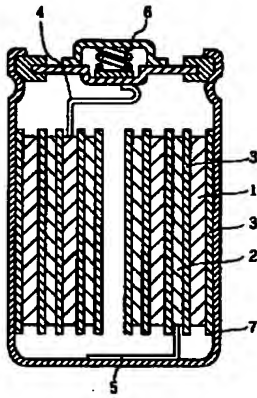
【発明の効果】以上で説明したように本発明によれば、充放電時の発熱原因のうちエントロピー変化による発熱を抑えることができるので、充放電中に電池温度が上昇するのを抑制することができ、この結果サイクル特性を飛躍的に向上させることができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

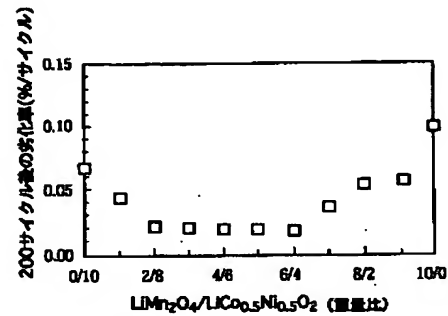
【図 1】本発明の電池の断面図である。

\*

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内